

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-009308

(43)Date of publication of application : 19.01.1993

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
C08G 61/12
C25B 3/02
D01F 6/38
D01F 6/42
D01F 6/54
D01F 6/56
D01F 6/80
D01F 6/84
// C08L 65:00

(21)Application number : 03-008602

(71)Applicant : MIYATA SEIZO

(22)Date of filing : 28.01.1991

(72)Inventor : MIYATA SEIZO
HAN JIYUNHI
MOTOBE TAKEHARU
FUAN YUNON

(54) PRODUCTION OF CONDUCTIVE ORGANIC POLYMER FIBER OR FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To continuously produce the subject produce having a high dielectric constant, being excellent in solvent resistance, tensile strength, etc., at a low cost by oxidatively polymerizing a monomer such as pyrrole by a specific method.

CONSTITUTION: A mixed solution of a monomer (e.g. pyrrole, furan or thiophene) with a binder polymer, or a solution containing both the components in a common solvent is extruded into a solution containing an oxidizing agent in the form of fibers or a film, while the oxidation potential of the solution containing the oxidizing agent is controlled, and simultaneously subjected to a oxidative polymerization. When the monomer is pyrrole, the binder polymer and the oxidizing agent are polystyrene, etc., and FeCl₃ are preferable, respectively, and the oxidation potential is preferably 450-800mV (VS. SCE).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3144808

[Date of registration] 05.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9308

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C E Z	9267-4F		
C 0 8 G 61/12	N L J	8215-4J		
C 2 5 B 3/02		8414-4K		
D 0 1 F 6/38		7199-3B		
6/42		7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-8602

(22)出願日 平成3年(1991)1月28日

(71)出願人 591004733

宮田 清蔵

東京都保谷市下保谷3丁目18番26号

(72)発明者 宮田 清蔵

東京都保谷市下保谷3丁目18番26号

(72)発明者 ハン・ジュンヒ

大韓民国インチャンシ・ナング・ヨンヒョ
ンドン492-188

(72)発明者 元部 丈晴

東京都調布市入間1-37-29

(72)発明者 フアン・ユンオン

東京都小金井市緑町5-16-38

(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 導電性有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法

(57)【要約】

【目的】 化学酸化重合法により導電性に優れた有機重合体繊維あるいはフィルムを連続的に製造する方法を提供する。

【構成】 導電性有機重合体繊維あるいはフィルムを製造するに際し、モノマーとバインダーポリマーの混合溶液、あるいはこの両者を共通溶媒に溶解した溶液を、酸化剤を含む溶液中に該酸化剤を含む溶液の酸化電位を制御しながら押し出して化学酸化重合を行わせる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性有機重合体繊維あるいはフィルムを製造するに際し、モノマーとバインダーポリマーの混合溶液、あるいはこの両者を共通溶媒に溶解した溶液を、酸化剤を含む溶液中に該酸化剤を含む溶液の酸化電位を制御しながら押し出して化学酸化重合を行わせることを特徴とする導電性有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法。

【請求項 2】 モノマーが、酸化重合した時、共役鎖を構成する分子となる化合物から選ばれる請求項 1 記載の導電性有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法。

【請求項 3】 モノマーがピロール系、フラン系及びチオフェン系化合物より選ばれる請求項 1 又は 2 記載の導電性有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法。

【請求項 4】 酸化剤が鉄(III) 塩、モリブデン(V) 塩またはルテニウム(III) 塩から選ばれる請求項 3 記載の導電性有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法。

【請求項 5】 モノマーがピロールである時、酸化剤を含む溶液の酸化電位が400 ～900mV (vs. SCE)の範囲である、請求項 1 記載の導電性有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法。

【請求項 6】 モノマーがチオフェンである時、酸化剤を含む溶液の酸化電位が900 ～1600mV (vs. SCE)の範囲である、請求項 1 記載の導電性有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法。

【請求項 7】 モノマーがアニリン系およびベンジジン系化合物より選ばれる請求項 1 又は 2 記載の導電性有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法。

【請求項 8】 酸化剤がクロム(IV)酸塩、重クロム(VI)酸塩または過マンガン(VII) 酸塩である請求項 7 記載の導電性有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法。

【請求項 9】 モノマーがアニリンである時、酸化剤を含む溶液の酸化電位が700 ～1300mV (vs. SCE)の範囲である、請求項 1 記載の導電性有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法。

【請求項 10】 化学酸化重合して得られた導電性有機重合体繊維あるいはフィルムを更に還元後、アクセプターとして有効な酸化剤により酸化するとともにドーピングする請求項 1 ～9 のいずれか一項記載の導電性有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性を有する有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】導電性有機重合体は、導電材料としてあるいは電池等の素材として、幅広い応用展開が期待されており、その合成法あるいは加工法を含めて活発な研究が展開されている。従

来の研究は、導電性重合体の導電性を更に高めて実用的レベルまで向上させることに主眼がおかれており、その加工法については後回しにされてきたきらいがある。

【0003】高導電性有機重合体の製造法としては、電解酸化重合法と化学酸化重合法が知られている。電解酸化重合法は適当な溶媒に支持電解質と重合しようとするモノマーを溶解し、挿入した電極間に定電圧を印加し陽極板上に導電性重合体を生成させるものである。このようにして得られる重合体は使用するモノマーの種類に依って、さらに溶媒、電解質、印加電圧、電流値等の最適条件を選択することにより数十～数千S/cmの高導電率を有する重合体を得ることができ、高導電性重合体を得る方法として適している。しかも、電極板上に重合物が生成するため、重合体がフィルム状に得られるという利点がある。

【0004】一方、化学酸化重合法は、酸化剤を使用してモノマーを酸化し、重合する方法であるが、その製造法は大きく二つに分けられる。一つは、たとえばモノマーを適当な溶媒に溶かし、適当な酸化剤により重合する方法である。この方法は、電解酸化重合法に比べ、安価に重合体が得られ生産性に富むが、一般に導電性が低く、重合体が粉末で得られ、しかもその重合体は一般に不溶不融であるため成形性に著しく劣るという欠点を持つ。

【0005】他の方法として、基材上に蒸着したモノマーを酸化剤で重合し、導電性薄膜を形成する方法がある。しかしながら従来技術では、この場合も生成した重合体の導電率が高くない等の問題があった。

【0006】本発明者らは、これらの問題を解決すべく化学酸化重合法の改良研究を進めてきており、これまでも酸化重合反応時に酸化電位を制御すべく溶媒の選択、酸化剤の選択等により、導電性改善が可能な事(特願昭63-55659号)、重合体成形時、少量の溶媒を含ませることで、成形性と導電性を共に改善した成形物を得る事ができること(特願昭63-85706号)、並びにCVD酸化重合法により重合体膜作成時、適当な溶媒と酸化剤の組み合わせを選択することにより、高導電性重合体膜を得る事が出来る事(特願昭63-175969号)、更に導電性重合体膜作製時、モノマーとバインダーポリマー、適当な濃度の酸化剤を含む溶液から溶媒を蒸発除去しながら、重合を行わせることにより、高導電性重合体膜を作製することができる(特願平2-183445号)等のことを見いだした。しかしながら、従来技術の範囲では大量生産に必須の技術である、連続的に繊維あるいはフィルムを製造する方法が解決されていなかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、芳香族化合物、特に窒素、酸素、硫黄等の異種原子を含有した芳香族化合物を用い、化学酸化重合法により高導電性を有する有機重合体を得るべく、鋭意研究を行った結果、特

殊な製法を採用することにより、高導電率を有し、かつ耐溶剤性、引っ張り強度等に優れた有機重合体繊維あるいはフィルムを連続的かつ安価に製造する方法を見いだし本発明に到った。

【0008】すなわち、本発明は導電性有機重合体繊維あるいはフィルムを製造するに際し、モノマーとバインダーポリマーの混合溶液、あるいはこの両者を共通溶媒に溶解した溶液を、酸化剤を含む溶液中に該酸化剤を含む溶液の酸化電位を制御しながら押し出して化学酸化重合を行わせることを特徴とする導電性有機重合体繊維あるいはフィルムの製造方法に関し、本発明においては、酸化剤を含む溶液中にモノマーとバインダーポリマーを繊維状あるいはフィルム状に押し出して、モノマーを酸化重合し導電性重合体を生成すると同時に、バインダーポリマーを架橋化させ、溶媒に不溶な繊維あるいはフィルムとするものである。この際、溶媒の選択と酸化剤濃度を調整することにより、酸化電位を制御すれば重合体の導電性は高くなる。

【0009】本発明において使用されるモノマーは、酸化重合して共役系を生成するものの中から選ばれる。このような化合物の例として、5員環複素化合物ではピロール誘導体、フラン誘導体およびチオフェン誘導体が挙げられる。

【0010】ピロール誘導体として適当な化合物は非置換ピロール、N-アルキルピロールの如きN-置換ピロール、あるいは3位あるいは3,4位にC₁~C₆のアルキル基、アルコキシ基あるいはハロゲン原子を有する3-アルキルピロール、3,4-ジアルキルピロール、3-アルコキシピロール、3,4-ジアルコキシピロール、3-クロロピロールあるいは3,4-ジクロロピロール等が挙げられる。フラン誘導体およびチオフェン誘導体としては非置換フラン、および3位あるいは3,4位にC₁~C₆のアルキル基、アルコキシ基あるいはハロゲン原子を有する3-アルキルフラン、3,4-ジアルキルフラン、3-アルコキシフラン、3,4-ジアルコキシフラン、3-クロロフランあるいは3,4-ジクロロフラン等、あるいは非置換チオフェン、および3位あるいは3,4位にC₁~C₆のアルキル基、アルコキシ基あるいはハロゲン原子を有する3-アルキルチオフェン、3,4-ジアルキルチオフェン、3-アルコキシチオフェン、3,4-ジアルコキシチオフェン、3-クロロチオフェンあるいは3,4-ジクロロチオフェン等が挙げられる。6員環芳香族化合物としては、アニリンあるいはベンジジン等が挙げられる。

【0011】本発明において使用される酸化剤としては、反応媒体中で高導電性重合体を生成する電解酸化重合法と同程度の酸化電位を有する酸化剤が好適である。例えば、ピロール、フラン、チオフェンの酸化剤としては、鉄(III)塩、モリブデン(V)塩、およびルテニウム(III)塩等が挙げられる。アニリンおよびベンジジンの酸化剤としてはクロム(IV)酸塩、重クロム(VI)酸塩およ

び過マンガン(VII)酸塩等が挙げられる。

【0012】本発明の具体例としてモノマーがピロールである場合について、導電性重合体を製造する方法について詳述する。

【0013】酸化剤の具体例としては、FeCl₃、Fe(ClO₄)₃等のFe(III)塩、RuCl₃、Ru(ClO₄)₃等のRu(III)塩あるいはMoCl₅、Mo(ClO₄)₅等のMo(V)塩等が挙げられる。これらの内でも経済性の面からFe(III)塩、特にFeCl₃を用いるのが好ましい。

【0014】本発明においては、モノマーとバインダーポリマーとの均一分散混合物を、酸化剤を溶かした溶液中に押し出す。この時、細孔から押し出しながら押し出し物を延伸すれば繊維を得、スリットから押し出せばフィルムを得る。

【0015】バインダーポリマーとしては、モノマーを常温で、あるいは加温(溶融)状態で溶解するものが好ましいが、加温しても固体のままであるとか、あるいは液体であっても相溶性がない等の理由により、一樣な混合が困難である場合には溶媒を用いて両者の混合を均一化しても良い。モノマーがピロールである場合、ビニル系ポリマーとしてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等が、ポリエステルとしてポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリカーボネート等が、ポリアミドとしてポリアミド6、ポリアミド6・6、ポリアミド12、ポリアミド6・10等が、その他、ポリイミド、ポリエチレンオキシド等が使用できる。これらのポリマーは共重合体、あるいは数種のブレンド物の形で用いても良い。本発明においては、これらのバインダーポリマーは最終的に不溶性架橋体となるため、オリゴマー等の低分子量のもの、あるいは吸湿性のものも用いることができる。これらのうちポリスチレン、ポリアクリロニトリル等が溶媒を選びやすいという点で特に有利である。

【0016】酸化剤を溶解させる溶媒は、モノマーとバインダーポリマーを混合時に用いた溶媒とよく溶け合い、かつバインダーポリマーを溶解しないものの内から選ぶ必要がある。すなわち、例を挙げればバインダーポリマーがポリスチレンである時は水、あるいはメタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン類が、ポリアクリロニトリルである時は水、各種アルコール類、各種エーテル類等が、ポリアミドである時は水、あるいはメタノール、エタノール等の脂肪族アルコール類、クロロホルム等が、さらにポリエステルすなわち、PET、PBT等に対しては水、各種アルコール類、アセトン、エーテル類が使用可能である。

【0017】本発明者等の研究によれば、生成した重合体の導電性は酸化重合時の酸化電位に大きく依存する。酸化電位の制御は、溶媒の種類、酸化剤濃度、温度の選

択により可能である。酸化剤濃度により電位を制御するのが最も簡単な方法であるが、しばしば最適電位は酸化剤濃度が低い領域で得られることがあり、このような場合、電位は酸化反応の進行とともに不安定となりやすい。このような場合、酸化重合濃度を高めにしておき、さらに酸化剤の還元体を適量添加することにより、最適電位を有し、かつ電位が安定した溶液を調製することができる。モノマーがピロールである時、酸化電位は 400~900mV (vs. SCE)、好ましくは 450~800mV (vs. SCE) が適当である。すなわち、この範囲内に酸化電位がある時には高い導電率が得られるが、範囲外であれば生成物の導電率は極端に低下し実用に適さなくなる。同様のことは、他のモノマーについても言え、たとえばモノマーがチオフェンである時、900~1600mV (vs. SCE)、好ましくは 1000~1500mV (vs. SCE)、フランである時、1450~1900mV (vs. SCE)、好ましくは 1500~1800mV (vs. SCE)、アニリンである時、700~1300mV (vs. SCE)、好ましくは 800~1200mV (vs. SCE)、ベンジジンである時、750~1300mV (vs. SCE)、好ましくは 800~1200mV (vs. SCE) の範囲に酸化電位がある時に限り、生成物の導電性が高くなる。

【0018】酸化剤溶液中に押し出された、モノマーとバインダーポリマー混合物は、適当な時間放置され、重合反応を十分に行わせる。その後、残留酸化剤を十分に洗浄、除去した後、乾燥して目的物を得る。得られた繊維は、乾燥後、加熱してアニーリングしても良い。

【0019】さらに本発明によれば、上記重合体を化学的あるいは電気化学的に還元した後、化学的あるいは電気化学的に酸化すると共にドーピングを行う事により、ポリピロールの導電率を一層高めることができる。化学的還元を使用する還元剤としては、ヒドラジン、抱水ヒドラジン、フェニルヒドラジン等のヒドラジン類、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウム等の水素化金属等を挙げることができる。化学還元剤は通常、重合体の一窒素原子当たり 1 から 10 倍モル使用されるが、必ずしもこれに限定されるものではない。電解還元では、生成した導電性繊維あるいはフィルムを陰極とし、0.01~数十V の印加電圧、通常数V で電気分解することにより脱ドーブする。

【0020】還元後、中性ポリピロールは再度、化学的に酸化剤で再酸化されると共にドーピングがなされる。このような再ドーピングに用いられるドーパントとしては、還元された中性重合体を再酸化するに十分な酸化力を有し、かつドーパントとして有効な電子受容性を有する化合物ならすべて用いることができる。このような酸化剤としては、ヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、塩化第二鉄、塩化第二スズ、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化第二銅等のルイス酸、塩酸、硫酸およびその塩（例えば硫酸水素カリウム、硫酸水素ナトリウ

ム）、過塩素酸鉄等、あるいはホウフッ化水素酸およびその塩（例えば、フッ化ホウ素ナトリウム、フッ化ホウ素カリウム、フッ化ホウ素アンモニウム、フッ化ホウ素テトラアルキルアンモニウム等）などを挙げるができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0021】また電気化学的に再度、酸化およびドーピングを行うことも可能である。この場合、支持電解質として上記酸化剤を溶解し、ポリピロールを陽極として電気分解すれば良い。

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、化学酸化重合により高導電性有機重合体繊維あるいはフィルムを容易に製造することができ、このようにして製造された繊維は軽量電線、導電性フィラー等への利用が、またフィルムは、コンデンサー電極、電池、電極材料、導電性フィルムとしての応用ができる。

【0023】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何等限定されるものではない。

【0024】実施例 1~4、比較例 1

ピロールモノマーと低分子量ポリスチレンとを重量比 1:1 で混練りして液状混合物を調製し、圧力をかけて径 50 ミクロンのノズルから、種々の濃度を有する塩化第二鉄のメタノール溶液中に押し出しながら、ゆっくり延伸し紡糸した。得られた繊維は当溶液中で巻きとり、そのまま酸化重合を進行させた。各反応時間を経過した後、繊維を取り出してメタノールで洗浄し、塩化第二鉄を除去した後、室温で真空乾燥した。その後、これら繊維の導電率を測定し、またエタノール、アセトン、ベンゼンに一昼夜浸し、その後の性状変化を観察した。結果は、表 1 にまとめて示すが、酸化電位が適正值範囲にある時は高い導電率が得られるが、その範囲をはずれた場合には導電率は急激に低下した。尚、上記耐溶剤性は、性状変化が認められないものを◎、一部又は全部の溶媒で膨潤したものを○として表した。

【0025】実施例 5、比較例 2

比較例 1 において酸化剤溶液中に更に 0.3 mol/l の塩化第一鉄を追加し、実施例 1 と同様に紡糸し、さらに評価した。この場合には、酸化剤の還元体を追加することにより酸化電位が適正值となり、高導電率を示した。一方、実施例 1 において適正な酸化電位を示した溶液の中に 1.0 mol/l の塩化第一鉄を添加したところ、酸化電位は 350 mV に低下した（比較例 2）。この溶液中で紡糸した時には、生成物の導電率は急激に低下した。結果は表 2 に示す。

【0026】実施例 6~8

モノマーがピロールである系に対し、バインダーポリマーを変えて重合反応を起こさせた。すなわち、

実施例 6: ピロール 1 重量部、バインダーポリマーとし

てポリアクリロニトリル3重量部をジメチルホルムアミド(DMF)12重量部に溶解した。

実施例7:ピロール1重量部、およびポリエチレンテレフタレート(PET)3重量部をヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)12重量部に溶解した。

実施例8:ピロール1重量部、および低分子量ポリアミド663重量部をジメチルスルホキシド(DMSO)12重量部に溶解した。

一方、4 mol/l濃度の塩化第二鉄水溶液(酸化電位700mV)を調製し、実施例6~8の混合溶液を実施例1と同様に紡糸し、評価した。結果は、表3にまとめて示す。

【0027】実施例9~11

ピロール以外のモノマーについて、検討を行った。すなわち、

実施例9:チオフェン1重量部、およびポリスチレン3重量部をTHF12重量部に溶解した。一方、塩化第二鉄の

表 1

1 mol/lアセトニトリル溶液を調製し、上記チオフェン溶液を実施例1と同様にこの酸化剤溶液中で紡糸した。

実施例10:チオフェン1重量部、およびポリアクリロニトリル3重量部を、DMF12重量部に溶解した。一方、クロロホルムに五塩化モリブデンを飽和させた溶液を調製し、上記チオフェン溶液を実施例1と同様にこの溶液中で紡糸した。

実施例11:アニリン1重量部およびポリスチレン3重量部をTHF12重量部に溶解した。一方、重クロム酸カリウムの4 mol/l水溶液を調製し、上記アニリン溶液を実施例1と同様にこの水溶液中で紡糸した。実施例9~11の生成物の導電率および耐溶剤性測定の結果を表4にまとめて示す。

【0028】

【表1】

	FeCl ₃ 濃度 (mol/l)	FeCl ₂ 濃度 (mol/l)	酸化電位 (mV)	反応時間 (分)	導電率 (S/cm)	耐溶剤性
実施例1	1.5	0.0	550	10	10	○
実施例2	4.0	0.0	650	5	20	◎
実施例3	5.0	0.0	750	5	7	◎
実施例4	6.0	0.0	830	5	1.5	◎
比較例1	7.0	0.0	920	5	10 ⁻³ 以下	◎

30

【0029】

表 2

【表2】

	FeCl ₃ 濃度 (mol/l)	FeCl ₂ 濃度 (mol/l)	酸化電位 (mV)	反応時間 (分)	導電率 (S/cm)	耐溶剤性
実施例5	7.0	0.3	750	5	6	◎
比較例2	1.5	1.0	350	10	10 ⁻³ 以下	○

40

【0030】

【表3】

表 3

	モノマー	バインダー ポリマー	溶媒 ^{a)}	導電率 (S/cm)	耐溶剤性
実施例6	ビロール (1)	ポリアクリロニトリル (3)	DMF (12)	10	◎
実施例7	ビロール (1)	PET (3)	HFIP (12)	8	◎
実施例8	ビロール (1)	ポリアミド66 (3)	DMSO (12)	11	◎

a) : モノマーとバインダーポリマー混合時に用いた溶媒。

* ; モノマー、バインダーポリマー、溶媒の欄のかつこ内は混合時の各重量部

【0031】

【表4】

表 4

	モノマー	バインダー ポリマー	溶媒 ^{a)}	酸化剤/溶媒	濃度 (mol/l)	酸化電位 (mV)	導電率 (S/cm)	耐溶剤性
実施例9	チオフェン (1)	ポリスチレン (3)	THF (12)	FeCl ₃ /ACN ^{b)}	1.0	1400	2	◎
実施例10	チオフェン (1)	ポリアクリロニトリル (3)	DHF (12)	MoCl ₅ /CHCl ₃	飽和	1150	5	◎
実施例11	アニリン (1)	ポリスチレン (3)	THF (12)	K ₂ Cr ₂ O ₇ /水	2.0	900	0.1	◎

a) ; モノマーとバインダーポリマー混合時に用いた溶媒

b) ACN : アセトニトリル

* ; モノマー、バインダーポリマー、溶媒の欄のこっ内は混合時の各重量部

【0032】実施例12

ピロールをポリスチレンと重量比1:1で混合し、加圧して幅50ミクロン、長さ5cmのスリットから塩化第二鉄の4 mol/l水溶液中に押し出し、フィルムを作製した。得られたフィルムは溶液中に30分放置し、そのまま酸化重合を行わせた。その後、フィルムを取り出してメタノールで洗浄し、余分の酸化剤を除去した後、室温で真空乾燥した。本実施例で得られたフィルムの導電率を4端子法で測定したところ、15 S/cmであった。またこのフィルムをエタノール、アセトン、ベンゼンに一昼夜浸し、その後の性状変化を観察したが、収縮、膨潤等の形状変化は見られなかった。

【0033】実施例13

実施例2で作製した導電率 20 S/cmの繊維をフェニルヒドラジン(200mg)のエーテル(10ml)溶液に浸し、室温で攪拌しながら1時間反応させた。反応後、フィルムをエーテルで十分洗浄し、真空乾燥した。このフィルムを室温でデシケータ中、10時間ヨウ素蒸気にさらすことによりドーピングした。この再ドーピングフィルムの導電率を測定したところ40 S/cmとなり、導電率の上昇が見られた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

D 0 1 F 6/54
6/56
6/80

識別記号

3 1 1

庁内整理番号

B 7199-3B
7199-3B
Z 7199-3B

F I

技術表示箇所

(8)

特開平5-9308

6/84

306 B 7199-3B
D 7199-3B

// C08L 65:00